

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-100948

(43)Date of publication of application : 11.05.1987

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 60-240591

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK  
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.10.1985

(72)Inventor : SHISHIKURA RIICHI  
KONUMA HIROSHI  
NAKAMURA HIDENORI  
SAKAI TOSHIYUKI  
TAKEUCHI MASATAKA  
KOBAYASHI MASAO

## (54) SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent decomposition of electrolyte and production of an inactive coat on the surface of a negative electrode, by adding predetermined amount of 1,4-butane-sultone or 1,3 propane-sultone into the electrolyte.

CONSTITUTION: A battery is composed of a negative electrode made of an alkaline metal alloy or a complex body comprising an alkaline alloy and a conductive high polymer, a positive electrode made of an aniline series polymer, and electrolyte made of an alkaline metal salt and a nonaqueous solvent. And 1,4 butane-sultone or 1,3-propane-sultone of 0.01 ~ 5vol% with respect to the nonaqueous solvent is added into the electrolyte. By adding the aforementioned sultone, electrolyte can be prevented from decomposition and at the same time a protective coat is produced on the surface of the negative electrode for preventing the production of an inactive coat. As a result, it becomes possible to prolong the cycle lifetime of the battery, while maintaining high charge and discharge performance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-100948

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 10/40識別記号  
庁内整理番号  
A-8424-5H  
Z-8424-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 二次電池

⑯ 特 願 昭60-240591

⑰ 出 願 昭60(1985)10月29日

⑱ 発 明 者 獅々倉 利一 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内  
 ⑲ 発 明 者 小 沼 博 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内  
 ⑳ 発 明 者 中 村 英 則 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内  
 ㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 ㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 菊地 精一  
 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 二 次 電 池

## 2. 特許請求の範囲

負極がアルカリ金属合金またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体からなり、正極がアニリン系複合体からなり、電解液がアルカリ金属塩と非水溶媒からなる二次電池において、電解液中の非水溶媒に対して体積濃度で0.01～5%の1,4-ブタンサルトンまたは1,3-プロパンサルトンを添加することを特徴とする二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、自己放電率が極めて低く、かつ熱安定性のすぐれた高性能二次電池に関する。

## 〔従来の技術〕

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池、ニッケル／カドミウム(Ni/Cd)電池等がある。

これらの二次電池は、単セルの電圧がせいぜい2.0V程度であり、一般には水溶液系電池である。近年、電圧を高くとることができる二次電池として、リチウムを負極に用いた電池の二次電池化の研究が盛んに行なわれている。

リチウムを負極に用いた場合には、水とリチウムとの高い反応性のため、電解液としては非水系を用いることが必要である。

しかし、リチウムを負極活性物質として二次電池反応を行なう場合には、充電時に、リチウムイオン(Li<sup>+</sup>)が還元されるときにデンドライトが生じ、充放電効率の低下及び正・負極の短絡等の問題がある。そのため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術開発も数多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法(ケー・エム・アブラハム等“リチウム バッテリーズ”, ジェー・ビー・カルバノ, 編纂, アカデミックプレス 発行, ロンドン(1983年)(K.H.Abraham et al,

## 特開昭62-100948 (2)

In "Lithium Batteries", J.P.Gabano, editor, Academic press, London (1983) ) ) や電極自体をアルミニウムと合金化することにより、リチウムのデンドライトを防止する方法 (ピー、エム、エル、ラオ、アール、ダブリュー、フランシス及びエイチ、エー、クリストファー、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティ、第124巻、第10号、1490~1492頁 (1977年) (B.H.L.Rao, R.W.Francis, and H.A.Christopher, J.Electrochem. Soc., Vol.124, No.10, 1490~1492 (1977) ) ) 等が提案されている。

一方、正極活物質としては、導電性高分子を用いることが知られており、また  $TiS_2$  のときアルカリ金属等と層間化合物を構成するものや他のカルコゲナイト化合物や無機酸化物等を用いることも知られている。

正極活物質として用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン、ポ

リパラフェニレン誘導体、ポリピロール、ポリピロール誘導体等があり、その他ポリアニリンやポリアニリン誘導体のときアニリン系重合体がよく知られている。また、正極活物質として用いられるカルコゲナイト化合物及び無機酸化物の具体例としては、 $TiS_2$  をはじめ、 $Nb_3S_4$ 、 $Mo_3S_4$ 、 $CoS_2$ 、 $FeS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $CoO_2$ 、 $SnO_2$  などが知られている。

これらの正極活物質のうち、空気中でその酸化状態、還元状態とも比較的安定であり、電池に用いた場合、放電平坦性が良く、高い充放電密度で作動でき、自己放電が小さく、しかもエネルギー密度が高い活物質としてあげることができるものは、アニリン系重合体である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、負極にアルカリ金属合金を用い、正極にアニリン系重合体を用いて二次電池を構成した場合には、充分な可逆性及び低い自己放電率を同時に満足する高エネルギー密度を有する二次

電池を得ることは困難であった。

この困難性は、3V以上の大きい起電力を有する電池の充放電を可逆的に行えるだけの高いイオン導電率を有した安定な電解液が見い出されていないことに大きく起因する。例えば、非水溶媒系リチウム一次電池に一般的に用いられているプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に  $LiBF_4$  や  $LiClO_4$  を溶かした電解液は、電池の作動 (充電または放電) 時に溶媒が分解し、負極表面に高低抗被膜を生じたり、分解ガス等のために電池内圧が上昇したりして高い電流効率で充放電を繰り返すことができない。特に負極表面に高低抗被膜を生じると、その部分が不動態化し、電気の通りやすい所に局部的に電流が集中し、デンドライトの発生や電極崩壊を生じ、また過電圧が急激に上昇して、電池として作動し得なくなる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、前記従来技術の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、アルカリ金属塩と非水溶媒

からなる電解液に特定量の1,4-ブタンサルトンまたは1,3-プロパンサルトンを添加することによって、自己放電率が極めて小さく、エネルギー密度が大きく、高い充放電効率での充放電の繰り返し寿命が長い、高性能の二次電池が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、負極がアルカリ金属合金またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体からなり、正極がアニリン系重合体からなり、電解液がアルカリ金属塩と非水溶媒からなる二次電池において、電解液中の非水溶媒に対して体積濃度で0.01~5%の1,4-ブタンサルトンまたは1,3-プロパンサルトンを添加することとを特徴とする二次電池に関する。

本発明において負極として用いられるアルカリ金属合金は、アルカリ金属とアルミニウム、マグネシウム、マンガン、銅、亜鉛、ビスマス、ケイ素、鉛及びカドミウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属との合金であり、代表例としては、 $Li/Al$  合金、 $Li/Mg$  合金、 $Li/$

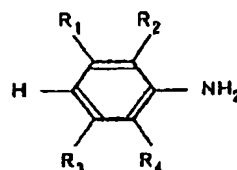
## 特開昭62-100948 (3)

Al/Mg 合金、Li/Si 合金、Li/Al/Si 合金等があげられる。この場合、合金比率は、特に制限はないが、充電時のアルカリ金属の原子比が45%以上であることが好ましい。

また、本発明において負極として用いられる複合体としては、前記アルカリ金属合金とポリピロール、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリキノリン、ポリアセン、ポリパラフェニレン及びポリアセチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種の導電性高分子との複合体があげられる。複合体の代表例としては、Li/Al 合金とポリパラフェニレンとの複合体、Li/Al 合金とポリアセチレンとの複合体、Li/Mg 合金とポリパラフェニレンとの複合体があげられる。ここでいう複合体とは、アルカリ金属合金と導電性高分子との均一な混合物、積層体及び晶体となる成分を他の成分で修飾した修飾体を意味する。

本発明において正極に用いるアニリン系重合体は、下記的一般式で表わされるアニリン系化合物

の酸化重合体である。



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が1～10のアルコキシ基または炭素数が6～10のアリール基を示す。)

上記一般式で示されるアニリンまたはアニリン誘導体の代表例としては、アニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2,3-ジメトキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、2,6-ジメトキシアニリン、3,5-ジメトキシアニリン、2-エトキシ-3-メトキシアニリン、2,5-ジフェニルアニリン、2-フェニル-3-メチルアニリン、2,3,5-トリメトキシアニリン、2,3,5,6-テトラメチル

アニリン等があげられるが、これらの中で最も好ましいのはアニリンである。

アニリン系重合体を製造する方法としては、電気化学的重合法と化学的重合法が知られている。電気化学的重合法としての公知文献の一例としては、日本化学会誌11, 1801頁(1984年)が知られており、また化学的重合法の公知文献の一例としては、エイ・ジー・グリーン及びエイ・イー・ウッドヘッド、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ、第2388頁、1910年(A. G. Green and A. E. Woodhead, J. Chem. Soc., 2388 (1910))が知られているが、一般にはアニリン系重合体は、次の方法によって製造される。

電気化学的重合法の場合には、アニリン系化合物の重合は陽極酸化により行われ、約 0.01～50 mA/cm<sup>2</sup>、電解電圧は通常1～10Vの範囲で、定電流法、定電圧法及びそれ以外のいかなる方法をも用いることができる。重合は水溶液中、非水溶媒中例えばアルコール類、ニトリル類またはこれらの混合溶媒中で行われるが、好ましくは水溶

液中で行うのがよい。非水溶媒は生成するアニリン系重合体(酸化重合体)が溶解しても、また溶解しなくてもよい。

好適な電解液のpHは特に制限はないが、好ましくはpHが4以下、特に好ましくはpHが2以下である。pHの調節に用いる酸の具体例としては、HCl、HBF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>COOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及びHNO<sub>3</sub>等をあげることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

化学的重合法の場合には、例えばアニリン系化合物を水溶液中で酸化性強酸により、または強酸と過酸化剤例えば過硫酸カリウムの組合せにより酸化重合させることができる。この方法によって得られるアニリン系重合体(酸化重合体)は、粉末状で得ることができるので、これを分離乾燥して用いることができる。

また、電気化学的重合法及び化学的重合法のいずれの場合においても重合電解液中に他の添加物、例えばカーボンブラック、テフロンパウダー、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド

## 特開昭62-100948 (4)

等を添加して組合することも可能である。

本発明の二次電池に用いる電解液の非水溶媒としては、非プロトン性でかつ高誘電率のものが好ましい。非水溶媒は、本発明において電解液中に添加される1, 4-ブタンサルトンまたは1, 3-プロパンサルトンと同一でなければよく、例えばエーテル類、ケトン類、アミド類、炭酸化合物、リン酸エステル系化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、スルホラン類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、リン酸エステル系化合物、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン類が好ましく、特にエーテル類とカーボネート類とを組合せて使用することが好ましい。これら非水溶媒の代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、モノグリム、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメート、プロピレンカーボネート、

エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、リン酸エチル、リン酸メチル、クロロベンゼン、スルホラン、3-メチルスルホラン等があげられる。これらの溶媒は二種以上混合して用いてもよい。

また、本発明の二次電池に用いるアルカリ金属塩の具体例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(Bu)_4$ 、

$LiB(Et)_2(Bu)_2$ 、 $LiB(ph)_4$ などをあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらのアルカリ金属塩は一種類または二種類以上を混合して使用してもよい。

アルカリ金属塩の濃度は、充電条件、作動温度、アルカリ金属塩の種類及び非水溶媒の種類等によって異なるので一様には規定することはできないが、一般には0.5~10モル/lの範囲内であることが好ましい。電解液は均一系でも不均一系でもよい。

本発明においては、前記電解液に1, 4-ブタンサルトンまたは1, 3-プロパンサルトンが添加される。1, 4-ブタンサルトンまたは1, 3-プロパンサルトンの添加量は、電解液中の非水溶媒に対して体積濃度で0.01~5%、好ましくは0.1~2%である。添加量が体積濃度で0.01%未満では本発明の効果が得られず、また添加量が体積濃度で5%より多い場合には、副反応が大きくなり、充放電効率、可逆性ともに低下する。

本発明の二次電池において、正極のアニリン系重合体にドーパされるドーパントの量は、アニリン系重合体の繰り返し単位1モルに対して、10~100モル%であり、好ましくは20~100モル%である。

ドーパ量は、電解の際に流れた電気量を測定することによって自由に制御することができる。一定電流下でも一定電圧下でもまた電流及び電圧の変化する条件下のいずれの方法でドーピングを行ってもよい。

また、本発明の二次電池において、負極のアル

カリ金属合金またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体から一回に放電できるアルカリ金属塩の好ましい値(放電深さ)は、合金中のアルカリ金属量に対し2%~70%であり、特に好ましくは5%~50%である。

ただし、放電深さを大きくとると電極の劣化が生じやすく、放電深さを小さくとると、電池全体のエネルギー密度が低下するので、実用的には、電池の用途に応じて、好適な放電深さを設定することが望ましい。

## 【作 用】

本発明において、電解液中に1, 4-ブタンサルトンまたは1, 3-プロパンサルトンを添加する効果は極めて顕著であり、その作用機構の詳細は明らかではないが、電解液中に体積濃度で0.01~5%の1, 4-ブタンサルトンまたは1, 3-プロパンサルトンを添加することによって、電解液の分解を防ぐとともに、負極表面上に1, 4-ブタンサルトンまたは1, 3-プロパンサルトンからなるイオン導電性の保護皮膜が生成

し、負極表面上に不動態皮膜が生じるのを防ぐ作用があるため本発明の効果が発現するものと考えられる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の二次電池は、既存のNi/Cd電池や鉛蓄電池に比べてエネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、かつ自己放電率が極めて低く、高性能な電池特性を示す。

特に、1,4-ブタンサルトンまたは1,3-プロパンサルトンを電解液中に添加しない、従来のアルカリ金属塩と非水溶媒からなる電解液を用いた二次電池に比べて、高い充放電効率を維持しながら、電池のサイクル寿命を長く改善することができ、その効果は極めて顕著である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例及び比較例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

##### 〔ポリアニリンの製造〕

アニリン濃度が0.2モル/lの1N-HBF<sub>4</sub>

いた。

##### 〔実験セルの構成〕

正極に、上記操作で白金板上に得られたポリアニリンを白金板そのものを集電体として用い、負極にLiとAgの原子比が50:50の合金粉末20gをニッケル金網上に置き、約350℃で15mmφの形状に圧着成形したものを用い、ニッケル金網の一部からニッケル線を引き出し負極リード線とした。ニッケル線の露出部分は、テフロン製収縮チューブでシールした。

電解液としては、1モル/l濃度のLiBF<sub>4</sub>を体積比が1:1のプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒に溶解させたものに、さらに1,4-ブタンサルトンを混合溶媒量に対し、0.5%添加したものを用いた。

実験セルは上記の構成で第1図に示したものをを用いた。

##### 〔電池性能試験〕

組み立てた電池を、まず2.0Vの電圧になるまで1.0mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で放電したが殆んど

#### 特開昭62-100948 (5)

の水溶液100cc中で、白金板(15mmφ、直径0.5mmφのリード線付き)の面上に、一定電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>で電解重合を行なった。この場合、対極には上記と同径の白金板を用い、参照極にAg/AgCl極を用いた。

電解重合電流値が20クーロンに達したところで重合を停止させたところ、白金板の両面に黒重量が9.6mgの深緑色でフィブリルが絡み合った形のフィルム状ポリアニリンが得られた。平均重合電位はAg/AgCl参照極に対し0.74Vであった。

次いで、このポリアニリンを白金板ごと、28wt%濃度のアンモニア水中に約1時間浸漬した。アンモニア水に浸漬中、約1分間の超音波を与えた。次いで、蒸留水中に白金板ごとフィルム状ポリアニリンを移し、以下上記の操作を2回繰り返した。最後に、白金板ごとポリアニリンを蒸留水で約1時間洗浄したところ、洗浄水のpHは7.2であった。次いで、80℃で4時間減圧乾燥を行なった。乾燥後のポリアニリンの重量は6.8mgで黄色を呈して

電流が流れなかった。次いで、直ちに同じ電流密度で電池電圧が4.0Vになるまで充電し、以後上記操作を同じ条件で繰り返した。サイクル4回目で充電電流量、放電電流量とも殆んど一定になり、その電流量は、3.72クーロンであった。

以後、上記充放電の繰り返しを続けてサイクル10回目の充電後、電池系を開回路で、240時間放置し、自己放電試験を行なったところ、放置後の放電電流量は3.58クーロンを示し、10日間の自己放電率は3.8%であった。

さらに、この電池の充放電の繰り返し試験を続けたところ、わずかに充放電効率が減少しながら、サイクル273回目で充放電効率は50%で、放電電流量は1.82クーロンになった。

この電池のサイクル4回目の放電カーブから求めた正極及び負極頭量当りのエネルギー密度は111Wh/kgであった。

##### 比較例 1

実施例1の(実験セルの構成)で用いた電解液の代わりに、1,4-ブタンサルトンを添加

## 特開昭62-100948 (6)

しない、1モル/l濃度の $\text{LiBF}_4$ を体積比が1:1のプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒に溶解させたものを電解液として用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で(電池性能試験)を行なった。

その結果、サイクル4回目で充放電効率は96%であったが、最大の放電電気量 3.48 クーロンを得た。以後、徐々に充放電効率及び放電電気量とも減少した。サイクル10回目の充電終了後、実施例1と同様に10日間の自己放電率を調べたところ、12.3%であった。

さらに、充放電の繰り返し試験を行なったところ、サイクル54回目で充放電効率が50%を割り、その時の放電電気量も 1.23 クーロンに低下してしまった。

この電池のサイクル4回目の放電カーブから求めたエネルギー密度は100wh/kgであった。

## 実施例 2

(ポリアニリンの製造)

アニリン濃度が 0.22 モル/l の  $1\text{N-HCl}$

水溶液100cc をマグネットスターラーで攪拌しながら、これに風化剤として 0.25 モル/l 相当の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  を添加し、アニリンを化学重合させた。得られたポリアニリンは粉体状であった。

このポリアニリンを蒸留水で数回洗浄後、100℃で減圧乾燥を24時間行なった。

(正極の作製)

次いで、上記製造を行なったポリアニリンから 10.0mg を取り出し、これに結着剤としてテフロンパウダー 1.0mg と導電助剤としてカーボンブラック 1.0mg を配合した総量12.0mg の粉体を良く混合した。次いで、この混合物を白金金網集電体を内部に包含する形で10mmφの円板上に成形した。白金金網の一部から白金線をリード線として取り出し、リード線部分はテフロン製の収縮チューブでシールし、リード線が直接電解液と接触しないようにした。

(負極の作製)

純度99.9%のアルミニウム板(厚さ 100μm)

を7モル/l濃度の $\text{NaOH}$ 水溶液で20秒間洗浄した後、蒸留水で数回洗浄して減圧乾燥を行なった。

次いで、アルゴンガス雰囲気中で、エメリー紙でアルミニウム表面を研磨した後、1, 2-ジメトキシエタンで数回洗浄し、アルゴンガス雰囲気中で自然乾燥させた。

このアルミニウム板を一部リード線として残した形で10mmφの円板状に切り取り、リード線部分をテフロン製収縮チューブでシールした。10mmφの円板状アルミニウムに相当する重量は20.0mgであった。

このアルミニウム板の対極と反対側の面をパラフィンでシールし、対極には 100mg のリチウム金属をニッケル網に圧着したものを使用し、両極を1モル/l濃度の $\text{LiBF}_4$ のテトラヒドロフラン溶液に浸し、アルミニウム極にリチウムを  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$  の一定電流で電気量が35.0クーロンになるまで析出させて電気化学的に合金化した。この場合、電気化学的に合金化されていないアル

ミニウム極内部は、そのまま電極基板として活用した。

(電池の構成)

上記の(正極の作製)で得られたポリアニリンを正極に用い、(負極の作製)で得られた合金作製時に片面をシールするために用いたパラフィンを取除いた $\text{Li}/\text{Al}$ 合金を負極に用い、電解液に1モル/l濃度の $\text{LiPF}_6$ をプロピレンカーボネートと2-メチル-テトラヒドロフランの1:1(体積比)の混合溶媒に溶解させたものに、さらに混合溶媒量に対して 0.5%の1, 4-ブタンサルトンを加えたものを用い、両極の間に電解液を浸み込ませた厚さ 0.5mm のポリプロピレン製隔膜を用いて第2回の実験セルを構成した。

(電池性能試験)～

まず、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$  の一定電流で、放電方向から電流を流し始め、セル電圧が 1.5V に達したところで放電を終了した。続いて第1回目の充電を行ない、同じ電流密度で電気量が 4.5クーロンになるまで充電し、その後、1.5V までの放電、充

## 特開昭62-100948 (7)

電、放電を繰り返してこの電池の充放電特性を調べた。

その結果、第1回目の充電以後の充放電効率とサイクル数との関係は第3図の(a)のようになり、極めて良好なサイクル特性を示した。

## 比較例 2

実施例2の(実験セルの構成)で用いた電解液の代わりに、1, 4-ブタンサルトンを添加しないで、1モル/1濃度のLiPF<sub>6</sub>を体積比が1:1のプロピレンカーボネートと2-メチル-テトラヒドロフランの混合溶媒に溶解したものを電解液として使用した以外は、実施例2と全く同様の方法で(電池性能試験)を行なった。その結果、サイクル数と充放電効率との関係は第3図の(b)のようであった。

## 実施例 3

## (負極の作製)

MoC<sub>1</sub> 50gを攪拌子付きガラス容器に入れ、次いでベンゼン 200mlを滴下してよく攪拌しながら50℃で2時間反応させてポリパラフェニレンを

得た。このポリパラフェニレンを一度減圧乾燥後、塩化メタノール液で洗浄し、さらにメタノールで洗浄し、再度減圧乾燥した。次いで、不活性雰囲気下で400℃で15時間熱処理した。

上記方法で得られたポリパラフェニレン5gと原子比が50:50のLi/A<sub>1</sub>合金粉末20g及び粘着剤としてテフロンパウダー3gをよく混合した。この混合物をニッケル金網上に置き、15mmφの円板に成形し、一部からニッケル線を引き出しリード線とした。

## (実験セルの構成)

正極は実施例1と全く同様のもを用い、負極には上記(負極の作製)で得られたポリパラフェニレンを用い、電解液には1, 3-プロパンサルトンを1.0%添加した1モル/1濃度のLiBF<sub>4</sub>のプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの1:1の混合溶媒を用い、第1図の実験セルを構成した。

## (電池性能試験)

この電池の充・放電の繰り返し回数9回目の

充放電効率は99.2%であり、その時の放電容量は3.92クーロンであった。サイクル10回目の充電後、電池系を開回路にして240時間放置し、自己放電試験を行なったところ、放置後の放電電気量は3.59クーロンを示し、10日間の自己放電率は8.4%であった。

この電池の放電容量が2.0クーロン以下になるまでの繰り返し寿命は275回であった。

また、繰り返し回数9回目の放電カーブから求めた正極及び負極質量当りのエネルギー密度は93.9Wh/kgであった。

## 比較例 3

実施例3の(実験セルの構成)で用いた電解液の代わりに、1, 3-プロパンサルトンを添加しない電解液を用いた以外は、実施例3と全く同様の方法で(電池性能試験)を行なった。

その結果、この電池の充放電の繰り返し回数9回目の充放電効率は97%であり、その時の放電容量は3.50クーロンであった。

また、サイクル10回目の自己放電率は15.2%で

あり、サイクル寿命は67回であった。

また、繰り返し回数9回目の放電カーブから求めたエネルギー密度は81.8Wh/kgであった。

## 比較例 4

実施例1の(実験セルの構成)で用いた電解液の代わりに、1モル/1濃度のLiBF<sub>4</sub>を体積比が1:1のプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒に溶解させたものに、さらに1, 4-ブタンサルトンを混合溶媒に対して6%添加したものを電解液として用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で(電池性能試験)を行なった。

その結果、サイクル5回目で最大充放電効率98%を示し、放電電気量は3.53クーロンを示したが、以後徐々に充放電効率及び、放電電気量とも減少した。

サイクル10回目の充電終了後、実施例1と同様に10日間の自己放電率を調べたところ、15.5%であった。

さらに、充放電の繰り返し試験を行なったところ



特開昭62-100948 (8)

ろ、サイクル60回目で充放電効率が50%を割り、  
その時の放電電気量も 1.45 クーロンに低下した。

この電池のサイクル5回目の放電カーブから求  
めたエネルギー密度は、104wh / kgであった。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は電池実験用セルの断面概略  
図であり、第3図は実施例2及び比較例2におけ  
る充放電効率とサイクル数との関係を示した図で  
ある。

- 1…正 極                      2…負 極
- 3…テフロンチューブでシールした  
正極用リード線
- 4…テフロンチューブでシールした  
負極用リード線
- 5…電解液                      6…ガラス容器
- 7…負 極
- 8…ポリプロピレン製隔膜
- 9…正 極
- 10…テフロンチューブでシールした  
正極用リード線

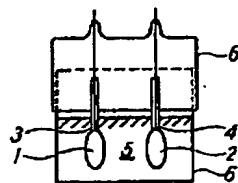
11…テフロンチューブでシールした  
負極用リード線

12…テフロン製容器

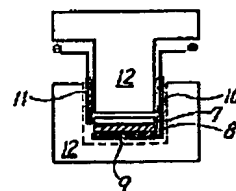
特許出願人                      昭和電工株式会社  
株式会社 日立製作所

代 理 人                      弁理士      菊 地 精 一

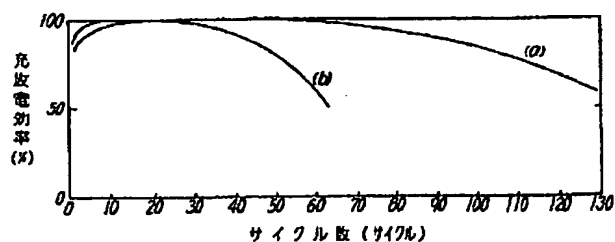
第1図



第2図



第3図



特開昭62-100948 (9)

第1頁の続き

⑦発明者	酒井	敏幸	東京都大田区多摩川2-24-25	昭和電工株式会社総合技術研究所内
⑧発明者	武内	正隆	東京都大田区多摩川2-24-25	昭和電工株式会社総合技術研究所内
⑨発明者	小林	征男	東京都大田区多摩川2-24-25	昭和電工株式会社総合技術研究所内